

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 1 日
Date of Application:

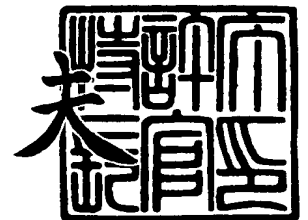
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 8 5 6 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 8 5 6 5]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0094644

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ▲高▼野 秀裕

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 石渡 太平

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 門田 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 宮崎 理絵

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100088041

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 荏澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100109748

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯高 勉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107788

【包括委任状番号】 0208335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーにおいて、結着樹脂のエマルジョンから得られる一次粒子と、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤とから形成された会合粒子からなることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 水溶性の帯電制御物質を含有させる無機粒子が無機質多孔体であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー。

【請求項 3】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーの製造方法において、結着樹脂のエマルジョンに、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤を混合して、攪拌、加熱して会合粒子を形成した後に、加熱または減圧の少なくともいずれかによって液体を分離することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 4】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置において、トナーが結着樹脂のエマルジョンから得られる一次粒子と、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤とから形成された会合粒子から形成されたトナーであり、感光体上に転写後に残存するトナーを現像ローラに印加されるバイアス電圧によって現像装置に回収されることを特徴とする現像装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電印刷等に用いるトナーに関するものであり、特にカラー画像形成に好適な、モノマー成分の重合によって直接トナー粒子を析出させた、粒子の球形化処理が不要であるとともに帯電特性が優れたトナーに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真等の画像形成方法においては、光導電性物質を設けた感光体に形成した静電潜像を着色剤を含有したトナー粒子を用いて現像を行った後に、熱、圧力等により紙等の転写材にトナー画像を定着して複写物、印刷物を形成している。

【 0 0 0 3 】

カラー画像を形成する画像形成装置においては、感光体上に形成された静電潜像を複数色のトナーによって現像して中間転写媒体へ転写した後に、紙等にカラー画像を転写して定着する方法が採用されている。この方法では、静電潜像を形成する感光体は1個のみで良く、像形成のための光学系も簡単なもので良いという特徴を有し、更には円筒状の感光体面に巻きつけることが困難な任意の媒体にも転写することができるという特徴を有している。

【 0 0 0 4 】

ところが、中間転写媒体を用いた場合には、感光体から中間転写媒体への転写と、中間転写媒体から記録媒体への転写への二度の転写を行うために、トナーの転写効率を高めることが求められている。転写されないトナーは廃トナーとなるのみではなく、形成される画像から文字、画像の一部が抜けるという現象も生じ形成される画像の品質を低下するものとなっていた。

【 0 0 0 5 】

画像形成装置において形成される画像が低下する原因には各種の要因が挙げられるが、なかでもトナーの形状に大きく影響をされる。トナー形状の表面に凹凸があって形状が不定形であると、流動性を向上させる添加剤を加えても流動性が不十分なものとなり、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像工程で使用すると、さらに画質の低下を生じやすくなる。

【 0 0 0 6 】

そこで、トナーの表面の凹凸を減少させてトナー表面を滑らかなものとして、トナーの流動性、転写性等を向上されることが行われている。

トナーの表面の凹凸を減少させる方法には、トナー表面を機械的、あるいは熱

的な整形処理を行って球形化を行う方法が知られている。

機械的、熱的な整形処理では、結着剤として使用する合成樹脂が十分に球形化をしないものであったり、熱処理時に高温に曝された際に、帯電制御剤の昇華、酸化分解が生じるために帯電特性が不均一なものとなるという問題点があった。

【0 0 0 7】

このような問題点を解決するために、結着樹脂のモノマー成分を液体中で重合して酸性極性基または塩基性極性基を有する重合体粒子のエマルジョンを調製した後に、着色剤、帯電制御剤等とを混合して加熱、攪拌することによってトナーの会合粒子を形成することによって、球形度が優れたトナーを形成することが提案されている（例えば、特許文献 1）。

【0 0 0 8】

この方法では、粒子の製造後の整形処理を行うことなく、球形度が優れたトナーを製造することが可能であるという特徴を有しているが、帯電制御剤のうち粒子表面の近傍に存在し、トナーの帯電特性に大きな影響を及ぼすものは、重合体のエマルジョンの溶媒中に流出し易いという問題点があった。

また、生成したトナー粒子を分離するためには、加熱、減圧を伴う乾燥工程を経るが、この工程において昇華、酸化分解を生じることがあり、トナーの帯電が不均一になりやすく、かぶりや逆帯電といった転写不良の原因となっていた。

また、液体中に溶出する帯電制御剤を考慮して帯電制御剤の濃度を大きくすることも考えられるが、液体中に溶出して帯電制御剤は、析出した粒子表面に付着して帯電特性が不均一となることを防止することはできなかった。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特許第 2 5 3 7 5 0 3 号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、結着樹脂を形成するモノマーのエマルジョンと、着色剤、帯電制御剤等と混合して形成した会合粒子からなるトナーにおいて表面近傍の帯電制御剤がトナー粒子形成工程における液体中への溶出、乾燥工程における昇華、酸化分

解等によって失われて帯電特性が不均一となって、形成される画像にかぶり、転写不良部が生じることがないトナーを提供することを課題とするものである。

また、現像工程において、現像ローラのバイアス電圧によって、感光体上から転写残りトナーを現像ローラに回収して再度現像時に使用する現像同時クリーニングによって画像形成を行うクリーナレス方式に適用した場合にも、転写効率が高いトナーを提供することを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーにおいて、結着樹脂のエマルジョンから得られる一次粒子と、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤とから形成された会合粒子から形成されたトナーによって解決することができる。

【0012】

また、感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置に用いるトナーの製造方法において、結着樹脂のエマルジョンに、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤を混合して、攪拌、加熱して会合粒子を形成した後に、加熱または減圧の少なくともいずれかによってトナーを分離するトナーの製造方法である。

このように、本発明のトナーは、結着樹脂のエマルジョンからなる一次粒子分散体中に、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤を混合、攪拌、加熱等をおこなって製造したトナーであって、エマルジョンの水溶性溶媒中への帯電制御剤の溶出量が抑制され、また加熱、減圧による乾燥工程においても、昇華、酸化分解等によって失われる量が減少するので、帯電特性が良好なトナーを提供することができる。

【0013】

また、水溶性帯電制御物質を含有させる無機粒子として無機質多孔体とした前記のトナーである。

このように水溶性帯電制御剤を無機質多孔体中に担持させた場合には、無機質

多孔体中の細孔中に安定して保持されるので、帯電制御剤がトナー粒子の製造工程において失われたり、表面での分布が不均一となることを防止することができる。

【 0 0 1 4 】

また、感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後に定着する画像形成装置において、トナーが結着樹脂のエマルジョンから得られる一次粒子と、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤とから形成された会合粒子から形成されたトナーであり、感光体上に転写後に残存するトナーが現像ローラに印加されるバイアス電圧によって現像装置に回収される現像装置である。

【 0 0 1 5 】

このように、本発明のトナーは帯電制御剤が表面に帯電制御剤が安定に存在すると共に、粒子形状が真球に近い形状を有しているので帯電特性が安定しており、感光体上に転写後に残存するトナー量も少なく、感光体上に転写後に残存するトナーを現像ローラに印加されるバイアス電圧によって現像装置に回収する場合にも、回収されるトナー量が少なくクリーナを有さない現像装置において好適である。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明は、感光体の静電潜像を現像したトナー像を中間転写媒体を介して、記録媒体に転写してカラー画像を形成する画像形成装置に用いるトナーとして、結着樹脂のエマルジョン中に、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤を混合、加熱してトナー粒子を形成することを特徴としている。

このため、帯電制御剤が無機質多孔体に安定に担持されているので、結着樹脂のエマルジョンの分散媒体として使用する水中に溶出する量を減少させることができる。また、水中に溶解した帯電制御剤がトナー粒子の表面に付着して帯電が不安定なものとなったり、加熱、または減圧の少なくともいずれかにより溶剤を除去する際にも帯電制御剤は安定に存在しているので、帯電特性が安定し、かぶ

りトナーや逆帯電トナーが生じることがないトナーを得ることができる。

【0017】

したがって、感光体に形成された静電潜像を現像する際に、同時に転写残りトナーを現像ドラムに回収するクリーナレスによる画像形成装置に適用した場合にも、電荷制御剤が安定に存在するので、トナーの帯電特性が安定しているので、転写残りトナーの発生が少なく、回収されたトナーの品質の劣化は少ないので、特性の優れたクリーナレス方式の画像形成装置を提供することができる。

【0018】

すなわち、帯電制御剤の担体として使用する無機質微粒子であるシリケート、シリカ等は、結着樹脂への分散と電荷の付与効果を有するが、これらの表面に形成された細孔には帯電制御剤が存在して帯電制御の作用を果たす。そして、無機質多孔体の細孔内部に帯電制御剤が存在しているので、無機質多孔体に吸着、あるいは保護されて、分散媒として使用する水への溶出、製造工程における加熱、減圧等の際にも昇華、分解等が抑制される。

その結果、液体中において会合してトナーが造粒される際に粒子表面に付着したり、あるいはその後の溶剤の除去のための加熱、減圧等の工程において帯電制御剤が、昇華、酸化分解等をすることを防止できるので、帯電制御剤が安定に均一に存在することで、かぶりの低減、逆転写トナーの減少等の作用効果が得られるものと考えられる。

【0019】

本発明のトナーが含有する帯電制御剤は、無機質多孔体中に帯電制御剤を含有していることを特徴としている。

無機質微粒子としては、シリカゲル、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、カオリナイト、蛇紋石、タルク、パイロフィライト、長石、ゼオライト、ケイ灰石、ケイ線石を挙げることができ、これらの少なくとも一種を用いることができる。

【0020】

また、これらの無機質微粒子は、個数平均粒径が $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

100 μm よりも大きい場合にはトナー母粒子の作製時に、表面に凹凸を生じ易いので好ましくなく、また 5 μm よりも小さい場合には細孔形成が不完全で孔内に帯電制御剤が担持できないので好ましくない。

また、無機質微粒子として無機質多孔体を使用する場合には、細孔径は 0.5 nm ~ 10 nm であることが好ましく、0.5 nm よりも小さい場合には帯電制御剤の孔内への担持が困難となり、10 nm よりも大きい場合には帯電制御剤が脱落しやすくなる。

【0021】

本発明に使用する帯電制御剤は、これらの無機質微粒子を所定の濃度の水溶性帯電制御剤を含有した溶液で処理して、無機質微粒子に担持させて製造することができる。具体的には、ホスホニウムイオン、金属元素またはその陽イオン、アンモニアまたはその誘導体、ホスフィンまたはその誘導体、アンモニウムまたはその誘導体の塩、ホスホニウム誘導体の塩、カルボニウムイオン、アルカン、アルケン、アルキン、芳香族、多環構造のアルカン、アルケン、アルキン、錯塩、シリケート系無機アニオン、有機系カチオンの塩等を挙げることができる。

【0022】

本発明における結着樹脂としては、スチレン系モノマー、アルキル（メタ）アクリレート等の共重合体を挙げることができる。

スチレン系モノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-クロロメチルスチレンなどを挙げることができ、スチレンが特に好ましい。

また、アルキル（メタ）アクリレートとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2-クロロエチル

、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリルを挙げることができるが、これらのなかでも炭素原子数1~12、好ましくは3~8、特に炭素原子数4個の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0023】

また、酸性極性基を有するモノマーとして、カルボキシル基、スルホン基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができ、具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのナトリウム、亜鉛等の金属塩類等を挙げることができる。

また、スルホン基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としてはスルホン化スチレン、そのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、そのナトリウム塩等を挙げることができる。

また、塩基性極性基を有するモノマーとしては、アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミドあるいは炭素原子数1~18のアルキル基でモノー又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、窒素含有複素環基で置換されたビニール化合物、およびN,N-ジアリル-アルキルアミンあるいはその四級アンモニウム塩を例示することができる。なかでも、アミン基あるいは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性基を有するコモノマーが好ましい。

【0024】

また、アミン基あるいは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、あるいはこれらの四級アンモニウム塩3-ジ

メチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

また、(メタ)アクリル酸アミド、あるいはモノー又はジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

窒素を含有する複素環基で置換されたビニール化合物としては、ビニールピリジン、ビニールピロリドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。

また、N,N-ジアリルアルキルアミンの例としては、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0025】

本発明で用いられる極性基を有する重合体のガラス転移点は $-90 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは、 $-10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ であり、またそのゲル化度は、アセトン還流下ソックスレー抽出時の不溶分で表わして0.0～99.9重量%、好ましくは1～30重量%である。ガラス転移点が 100°C を越えて高過ぎては、低温定着性が悪くなる傾向があつて好ましくなく、また -90°C 未満と低すぎても、トナーの粉体流動性が低下する傾向があるので好ましくない。一方、ゲル化度が50重量%を越えて高すぎても低温定着性が悪くなる傾向があるので好ましくない。

【0026】

本発明のトナーは、乳化重合により得られた結着樹脂を有する重合体のエマルジョンに、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤を帯電制御剤を添加混合して均一に分散させ、更に加熱下で攪拌を続けることによって極性基を有する重合体の一次粒子と、着色剤粒子、帯電制御剤等が次第に凝集して二次粒子に生長する。そして、二次粒子の大きさが所定の平均粒径に室温まで徐冷し、酸を加えた後に吸引濾過してトナーを取りだし、濾液が中性に

なるまで繰り返し洗浄を行った後に、減圧乾燥し、気流中で解砕の後、超音波ふるいで分離してトナー母粒子を得ることができる。

【0027】

また、本発明のトナーの着色剤としては、トナー用着色剤が使用可能である。例えばカーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレーキ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー5:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の染料および顔料を単独あるいは複合して使用できる。

【0028】

離型剤としては、トナー用離型剤が使用可能である。例えばパラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

【0029】

結着樹脂100重量部に対して、着色剤は0.5~15重量部、好ましくは1~10重量部であり、また、離型剤は1~10重量部、好ましくは2.5~8重量部であり、また、帯電制御剤は0.1~7重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0030】

また、トナーの個数平均粒径は、9 μm 以下であることが好ましく、8 μm ~

4. $5\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。 $9\ \mu\text{m}$ よりも大きなトナーでは、 $1200\ \text{dpi}$ 以上の高解像度で潜像を形成しても、その解像度の再現性が小粒子径のトナーに比べて低下し、また $4.5\ \mu\text{m}$ 以下になると、トナーによる隠蔽性が低下するとともに、流動性を高めるために外添剤の使用量が増大し、その結果、定着性能が低下する傾向があるので好ましくない。

【0031】

本発明のトナーには、流動性の改善等の目的で、外添剤としてシリカ粒子等を添加することが好ましい。

シリカ粒子としては、ケイ素のハロゲン化物等から乾式で作製した粒子、およびケイ素化合物から液中で析出した湿式法によるもののいずれをも用いることができる。

【0032】

シリカ粒子の一次粒子の平均粒子径は、 $7\ \text{nm} \sim 40\ \text{nm}$ とすることが好ましく、 $10\ \text{nm} \sim 30\ \text{nm}$ とすることがより好ましい。また、シリカ粒子の一次粒子の平均粒子径が $7\ \text{nm}$ より小さいと、トナーの母粒子に埋没しやすくなり、また、負に帯電しやすくなる。そして、 $40\ \text{nm}$ を超えるとトナー母粒子の流動性付与効果が悪化し、トナーを均一に負に帯電させることが困難になる結果、逆帯電である正に帯電したトナー量が増加する傾向となる。

【0033】

本発明においては、シリカ粒子として、個数平均粒径分布が異なるシリカを混合して用いることが好ましく、粒径が大きな外添剤を含有することによって、トナー粒子中に外添剤が埋まってしまうことを防止し、小径のシリカ粒子によって好ましい流動性を得ることができる。

【0034】

具体的には、一方のシリカの個数平均一次粒子径が $5\ \text{nm} \sim 20\ \text{nm}$ であることが好ましく、 $7 \sim 16\ \text{nm}$ であることがより好ましい。また、他方のシリカの個数平均一次粒子径が $30\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ であることが好ましく、 $30 \sim 40\ \text{nm}$ である粒子を併用することがより好ましい。

なお、本発明における外添剤の粒径は、電子顕微鏡像によって観察して測定し

たものであり、個数平均粒子径を平均粒子径としている。

【0035】

また、本発明において外添剤として使用するシリカ粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等で疎水化処理して使用することが好ましく、例えばジメチルジクロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル、オクチルトリクロルシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、(4-iso-プロピルフェニル)-トリクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-トリクロルシラン、ジペンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ジドデシルジクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-オクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3,3-ジメチルペンチルジクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、トリデシルクロルシラン、ジオクチルメチルクロルシラン、オクチルジメチルクロルシラン、(4-iso-プロピルフェニル)-ジエチルクロルシラン等が例示される。

【0036】

これらの配合量は、シリカ粒子100重量部に対し、1~30重量部のこれらの水酸化物、酸化物で被覆したスラリーとし、引き続いてスラリー中の固形分に対し、アルコキシシランを3~50重量部を被覆した後、アルカリで中和し、ろ過、洗浄、乾燥及び粉碎を行うことによって得ることができる。

【0037】

本発明において、これらの外添剤は、トナー母粒子100重量部に対して0.05~2重量部とすることが好ましい。

0.05重量部よりも少ない場合には、流動性付与、および過帯電防止に効果がなく、逆に2重量部を超えると、負帯電の電荷量が低下すると同時に、逆極性である正帯電のトナー量が増加し、カブリや逆転写トナー量を増加する結果となる。

【0038】

図1は、本発明のトナーを用いた画像形成装置における接触現像方式の一例を示すものであるが、感光体1は直径24～86mmで表面速度60～300mm/sで回転する感光体ドラムで、コロナ帯電器2によりその表面が均一に負帯電された後、記録すべき情報に応じた露光3が行なわれることにより、静電潜像が形成される。

【0039】

現像器10は、一成分現像装置であり、有機感光体上に一成分非磁性トナーTを供給することで有機感光体における静電潜像を反転現像し、可視像化するものである。現像手段には、一成分非磁性トナーTが収納されており、図示のごとく反時計方向で回転するトナー供給ローラ7によりトナーを現像ローラ9に供給する。現像ローラ9は反時計方向に回転し、トナー供給ローラ7により搬送されたトナーTをその表面に保持した状態で有機感光体との接触部に搬送し、有機感光体1上の静電潜像を可視像化する。

【0040】

現像ローラ9は、例えば直径16～24mmで、金属製管にめっきやブラスト処理したローラ、あるいは中心軸周面にブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム等からなる体積抵抗値 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度が40～70°（アスカーA硬度）の導電性弾性体層が形成されたもので、この管の軸等を介して図示しない電源より現像バイアス電圧が印加される。また、現像ローラ9、トナー供給ローラ7、トナー規制ブレード8からなる現像器10は、図示しないばね等の付勢手段により有機感光体に押圧力19.6～98.1N/m、好ましくは24.5～68.6N/mで、ニップが幅1～3mmとなるように圧接されるとよい。

【0041】

規制ブレード8としてはステンレス、リン青銅、ゴム板、金属薄板にゴムチップの貼り合わせたもの等が使用されるが、現像ローラに対して図示しないばね等の付勢手段により、あるいは弾性体としての反発力を利用して線圧245～490mN/cmで押圧され、現像ローラ上のトナー層厚を2層以上とすると良い。

【0042】

接触現像方式にあつては、感光体の暗電位としては $-500 \sim -700$ V、明電位としては $-50 \sim -150$ V、図示していないが現像バイアス電圧としては $-100 \sim -400$ Vとすると良く、現像ローラとトナー供給ローラとは同電位とすると良い。

【0043】

接触現像方式にあつては、反時計方向に回転する現像ローラの周速を、時計方向に回転する有機感光体に対して1.2～2.5、好ましくは1.5～2.2の周速比とするとよく、これにより、小粒径のトナー粒子であっても、有機感光体との接触摩擦帯電を確実にできる。

【0044】

また、規制ブレード、現像ローラにおけるそれぞれの仕事関数と、トナーの仕事関数との関係に格別の制限はないが、好ましくは規制ブレード、現像ローラにおけるそれぞれの仕事関数をトナーの仕事関数より小さくして、規制ブレードと接触するトナーを負に接触帯電させておくことにより、より均一な負帯電トナーとできる。また、規制ブレード8に電圧を印加してブレードに接触するトナーへ電荷注入してトナー帯電量を制御してもよい。

【0045】

また、クリーナレス方式の画像形成装置においては、現像ローラ9のバイアス電圧の調整によって、転写後も感光体上に残存した転写残りトナーを現像ローラによった回収して、現像で使うことができる。

【0046】

次に、本発明の画像形成装置における中間転写媒体について説明する。図1において、中間転写媒体4は、感光体1とバックアップローラ6との間に送られ、電圧が印加されることにより、感光体1上の可視像が中間転写媒体上に転写され、中間転写媒体上にトナー画像が形成される。感光体上に残留するトナーは、クリーニングブレード5により除去され、感光体上の静電荷は消去ランプにより消去され、感光体は再使用に供せられる。本発明の画像形成装置にあつては逆帯電トナーを抑制できるので、感光体上に残留するトナー量を少なくでき、クリーニ

ングトナー容器を小さくできる。

【0047】

中間転写媒体を転写ドラムや転写ベルトとする場合には、その導電性層に一次転写電圧として+250～+600Vの電圧が印加され、また、紙等の転写材への二次転写に際しては、二次転写電圧として+400～+2800Vの電圧が印加されるとよい。

中間転写媒体として、転写ベルトまたは転写ドラムを用いることができる。

【0048】

転写ベルトとしては、合成樹脂製の基体からなるフィルムやシート上に転写層を設けるものであり、他方は弾性体の基層上に表層である転写層を設けるものである。また、転写ドラムとしては、感光体が剛性のあるドラム、例えばアルミニウム製のドラム上に有機感光層を設けた場合には、転写媒体としてはアルミニウム等の剛性のあるドラム基体上に弾性の表層である転写層を設けるものである。また、感光体の支持体がベルト状、あるいはゴム等の弾性支持体上に感光層を設けたいわゆる弾性感光体である場合には、転写媒体としてはアルミニウム等の剛性のあるドラム基体上に直接あるいは導電性中間層を介して転写層を設けるとよい。

基体としては、導電性あるいは絶縁性基体が使用可能である。転写ベルトの場合には、体積抵抗 $10^4 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^6 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。

【0049】

フィルムおよびシートに適する材質と作製方法としては、変性ポリイミド、熱硬化ポリイミド、ポリカーボネート、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ナイロンアロイ等のエンジニアリングプラスチックに導電性カーボンブラック、導電性酸化チタン、導電性酸化スズ、導電性シリカ等の導電材料を分散した厚さ $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の半導電性フィルム基体を押し出し、あるいは成形でシームレス基体とし、その外側にさらに表面エネルギーを下げ、トナーのフィルミングを防止する表面保護層として厚さ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂被覆を行ったシームレスベルトである。

【0050】

表面保護層の形成方法としては、浸漬コーティング法、リングコーティング法、スプレーコーティング法等を用いることができる。なお、転写ベルトの両端部には転写ベルトの端部での亀裂や伸び、および蛇行防止のために、膜厚 $80\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム等のテープやウレタンゴム等のリブを貼り付けて使用する。

【0051】

フィルムまたはシートで基体を作製する場合には、ベルト状とするために端面を超音波溶着を行うことで、ベルトを作製することができ、具体的にはシート、またはフィルム上に導電性層並びに表面層を設けてから、超音波溶着を行うことにより所望の物性を有する転写ベルトを作製することができる。より具体的には基体に厚さ $60\sim 150\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート絶縁性基体として用いた場合には、その表面にアルミニウム等を蒸着し、あるいはさらにカーボンブラック等の導電材料と樹脂からなる中間導電性層を塗工し、その上にそれより高い表面抵抗を有するウレタン樹脂、フッ素樹脂、導電性材料からなる半導電性表面層を設けて転写ベルトとすることができる。塗工後の乾燥時に熱をさほど必要としない抵抗層を設けることができる場合には、先にアルミニウム蒸着フィルムを超音波溶着させてから上記の抵抗層を設け、転写ベルトを作製することも可能である。

【0052】

ゴム等の弾性基体に適する材質と作製方法としては、シリコーンゴム、ウレタンゴム、ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム等に上記の導電材料を分散した厚さ $0.8\sim 2.0\text{mm}$ の半導電性ゴムベルトを押出し成形で作製後、表面をサンドペーパーやポリシャー等の研磨材により所望の表面粗さに制御する。このときの弾性層をこのままで使用してもよいが、さらに上記と同じようにして表面保護層を設けることができる。

【0053】

転写ドラムの場合には、体積抵抗 $10^4\sim 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 、好ましくは $10^7\sim 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲が好ましい。転写ドラムはアルミニウム等の金属円筒上

に必要により弾性体の導電性中間層を設けて導電性弾性基体とし、さらにその上に表面エネルギーを下げ、トナーのフィルミングを防止する表面保護層として半導電性の厚さ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の、例えばフッ素樹脂被覆を形成して作製することができる。

【0054】

導電性弾性基体としては、例えばシリコンゴム、ウレタンゴム、ニトリルゴム (NBR)、エチレンプロピレンゴム (EPDM)、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ブチルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム等のゴム材料に、カーボンブラック、導電性酸化チタン、導電性酸化スズ、導電性シリカ等の導電材料を配合、混練、分散した導電性ゴム素材を、直径が $90 \sim 180 \text{ mm}$ のアルミニウム円筒に密着成形して、研磨後の厚さが $0.8 \sim 6 \text{ mm}$ で、体積抵抗が $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ とするとよい。次いでウレタン樹脂、フッ素樹脂、導電材料、フッ素系樹脂微粒子からなる半導電性の表面層を膜厚約 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 設けて、所望の体積抵抗 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を有する転写ドラムとすることができる。このときの表面粗さは $1 \mu\text{m}$ (Ra) 以下が好ましい。また、別の例としては上記のように作製した導電性弾性基体の上にフッ素樹脂等の半導電性のチューブを被せて、加熱により収縮させて所望の表面層と電気抵抗を有する転写ドラムを作製することも可能である。

【0055】

次に、図2は、本発明のトナーを使用した画像形成装置における非接触現像方式の一例を示すものである。この方式にあつては、現像ローラ9と感光体1とを現像ギャップdを介して対向させるものである。現像ギャップとしては $100 \sim 350 \mu\text{m}$ とすると良く、また、図示しないが直流電圧の現像バイアスとしては $-200 \sim -500 \text{ V}$ であり、これに重畳する交流電圧としては $1.5 \sim 3.5 \text{ kHz}$ 、P-P電圧 $1000 \sim 1800 \text{ V}$ の条件とすると良い。また、非接触現像方式にあつて、反時計方向に回転する現像ローラの周速としては、時計方向に回転する有機感光体に対して $1.0 \sim 2.5$ 、好ましくは $1.2 \sim 2.2$ の周速比とするとよい。

【0056】

現像ローラ 9 は図示のごとく反時計方向に回転し、トナー供給ローラ 7 により搬送されたトナー T をその表面に吸着した状態で有機感光体との対向部にトナー T を搬送するが、有機感光体と現像ローラとの対向部において、交流電圧を重畳して印加することにより、トナー T は現像ローラ表面と有機感光体表面との間で振動することにより現像される。本発明にあっては、交流電圧の印加により現像ローラ表面と有機感光体表面との間でトナー T が振動する間にトナー粒子と感光体とを接触させることができるので、小粒径の正帯電トナーを負に帯電させることができ、カブリを減少させることができるものと考えられる。

【0057】

また、中間転写媒体は、可視像化された感光体 1 とバックアップローラ 6 との間に送られるが、バックアップローラ 6 による感光体 1 への押圧力を、接触現像方式に比して 3 割程度高くして $24.5 \sim 58.8 \text{ mN/m}$ 、好ましくは $34.3 \sim 49 \text{ N/m}$ とすると良い。

【0058】

これにより、トナー粒子と感光体との接触を確実なものとし、トナー粒子をより負帯電化して転写効率を向上できる。

なお、非接触現像方式における上記以外の事項は、上述した接触現像方式と同様である。

図 1、図 2 で示す現像プロセスをイエロー Y、シアン C、マゼンタ M、ブラック K からなる 4 色のトナー（現像剤）による現像器と感光体を組み合わせればフルカラー画像を形成することのできる装置となる。

【0059】

【実施例】

以下に、実施例、比較例を示し本発明を説明する。

（帯電制御剤 1 の調製）

ゼオライト（体積平均径 $60 \mu\text{m}$ 、BET 法による比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ ）
100 g をトルエン 500 ml 中で分散した後に、帯電制御物質 1（クラリアン
ト製 多糖類系帯電制御物質 NCA）50 g を添加して、 50°C で 2 時間攪拌し
て懸濁液を調製した。得られた懸濁液から固形分を濾別、乾燥したのち常圧で 1

20℃3時間放置した後、ミルで解砕し、体積平均径80 μ mの粉末を得た。

【0060】

(帯電制御剤2の調製)

シリカ(日本アエロジル製 アエロジル300 一次粒径7nm)100gをトルエン中で分散させた後、電荷制御剤として、帯電制御物質2(オリエント化学工業製 ジー t -ブチルサリチル酸クロム:商品名ボントロンE-81)50gを添加して、50℃で2時間攪拌して懸濁液を調製した。得られた懸濁液から固形分を濾別、乾燥したのち常圧で120℃3時間放置した後、ミルで解砕し、100 μ mの粉末を得た。

【0061】

(帯電制御剤3の調製)

アルカリペントナイト(体積平均径40 μ m、BET法による比表面積210m²/g)100gを水中で分散させた後、硫酸でpHを中性に調整した後、帯電制御物質2(オリエント化学工業製 ジー t -ブチルサリチル酸亜鉛(ボントロンE-84)50gを添加して、60℃で2時間攪拌した。その後、この懸濁液から固形分を濾別、純水により洗浄、乾燥をしたのち減圧下で60℃3時間放置した後、ミルで解砕し50 μ mの粉末を得た。

【0062】

(トナー1の調製)

スチレンモノマー60重量部、アクリル酸ブチル40重量部、アクリル酸8重量部のモノマー混合物を、水100重量部、ノニオン乳化剤(第一工業製薬製 ノイゲンEA170)1重量部、アニオン乳化剤(第一工業製薬製 ハイテノールN-08)1.5重量部、過硫酸カリウム0.5重量部の水溶液に攪拌しつつ添加した。

【0063】

70℃で8時間加熱し重合反応させ共重合体のエマルジョンを得た。このエマルジョン184重量部、先に調製した帯電制御剤1の2重量部、カーボンブラック(キャボット社製 リーガル330R)5重量部、水300重量部を30℃で2時間、分散攪拌した。その後70℃で3時間さらに攪拌した。

【 0 0 6 4 】

生成したトナー母粒子の体積平均粒径が $8\ \mu\text{m}$ であることを確認した後、室温まで徐冷し、1 規定の希塩酸を 5 0 0 g 加えた。吸引濾過をしてトナー母粒子を取りだし、濾液が中性になるまで繰り返し水洗を行った後に、減圧乾燥し、気流解砕後、超音波ふるい（目開き $43\ \mu\text{m}$ ）でふるい、トナーを得た。

得られたトナー母粒子 1 0 0 重量部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 R X 2 0 0、粒径 $12\ \text{nm}$ ）を 0. 5 重量部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合攪拌して、黒色のトナー 1 を得た。

なお、平均粒径は、電気抵抗法粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社製マルチサイザー I I I で測定した体積分布 D 5 0 で示した。

【 0 0 6 5 】

（トナー 2 の調製）

トナー 1 の調製において、帯電制御剤 1 に代えて帯電制御剤 2 を用いた点を除き、トナー 2 を調製した。

【 0 0 6 6 】

（トナー 3 の調製）

トナー 1 の調製において、帯電制御剤 1 に代えて帯電制御剤 3 を用いた点を除き、トナー 3 を調製した。

【 0 0 6 7 】

（比較トナーの調製）

トナー 1 ないし 3 の調製例において、帯電制御剤 1 ないし 3 に代えて、帯電制御剤の調製例で述べた無機微粒子との吸着処理を行わずに、それぞれの帯電制御剤の製造に用いた各帯電制御物質 1 重量部と各無機微粒子 2 重量部とを混合した点を除いて、トナーの調製例 1 ないし 3 と同様にして、比較トナー 1 ないし 3 を調製した。

【 0 0 6 8 】

（かぶりの評価）

画像形成装置として、カラーレーザープリンタ（セイコーエプソン製 L P - 3 0 0 0 C）の現像機に、かぶりの評価をするトナーを充填し、全面白（べた白

）で印刷し、印刷中にプリンタの動作を停止させて感光体を取り出し、感光体と転写媒体の接する点、すなわち転写ニップと現像ローラと感光体とが近接する点、すなわち現像ニップの領域に、粘着テープ（住友スリーエム製スコッチメンディングテープ）を貼り付け、かぶりトナーを付着させ、これを P P C 用上質紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製 J 紙）に貼り付けた。

かぶり測定用の粘着テープとともに、粘着テープのみを直接に P P C 用上質紙に貼り付け、両者の色彩を色彩色差計（ミノルタ製 C R - 2 2 1）で測定し、その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

（転写性の評価）

かぶりの評価と同様に、感光体上のトナーの付着量が 0.4 mg/cm^2 となるべた画像を形成した。この画像が、感光体から転写媒体に転写された後にプリンタを停止し、感光体を取り出す。転写ニップの下流にメンディングテープを貼り付け、転写残りトナーを付着させ、これを先の P P C 用上質紙に貼り付ける。このテープと基準値との色差を測定する。

【 0 0 7 0 】

（クリーナレス耐久性の評価）

図 1 に記載の接触帯電接触現像装置を有する画像形成装置によって評価した。

感光体：直径 4 3 mm、表面速度 1 8 0 mm/s の有機感光体

暗案電：- 6 0 0 V、明電位：- 5 0 V、現像バイアス：- 3 0 0 V

現像ローラと感光体の周速比：1. 8

現像ローラ：直径 1 8 mm の $10^6 \Omega$ の導電性の E P D M ゴム

紙への転写のための印加電圧 1 9 0 0 V

【 0 0 7 1 】

また、5 0 0 0 枚の画像形成を行った後、帯電ローラの表面をイソプロピルアルコールで洗浄し、その後のべた画像の形成を行い、画像濃度の変化が 0. 1 以上であれば不良、0. 1 より小さければ良として、ローラ汚れとして表 1 に示した。

測定する部分の下に、P P C 用上質紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製

J 紙) を 5 枚重ねて敷いて、画像濃度測定装置 (X - r i t e 社製 X - r i t e 4 0 4) で 5 点を測定してその平均値を画像濃度とした。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

	トナー 1	トナー 2	トナー 3	比較トナー 1	比較トナー 2	比較トナー 3
かぶり	0. 3	0. 2	0. 7	3. 4	4. 2	2. 6
転写性	0. 4	0. 4	0. 3	4. 5	2. 3	1. 7
フィルムング	良	良	良	不良	不良	不良
ローラ汚れ	良	良	良	不良	不良	不良

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】

本発明のトナーは、結着樹脂のエマルジョン中に、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤を混合、加熱して二次粒子の会合体からなるトナー母粒子を形成したので、球形度が高い母粒子が得られ、また水系媒体中においても、帯電制御剤は安定に保持されているので、溶出等が抑制される。また、トナー母粒子の形成後に、加熱、減圧等によって水系媒体を分離した場合にも、昇華、酸化分解等によって失われることが少なく、トナー母粒子中に安定に存在している。その結果、帯電特性が安定しているので、逆帯電トナーの発生等がなく、かぶり等の発生が少なく、品質の優れた画像を形成することができる。特に、感光体に残った転写残りトナーを現像ローラにて回収するクリーナレス方式の画像形成装置に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明のトナーを用いた画像形成装置における接触現像方式の一例を説明する図である。

【図 2】

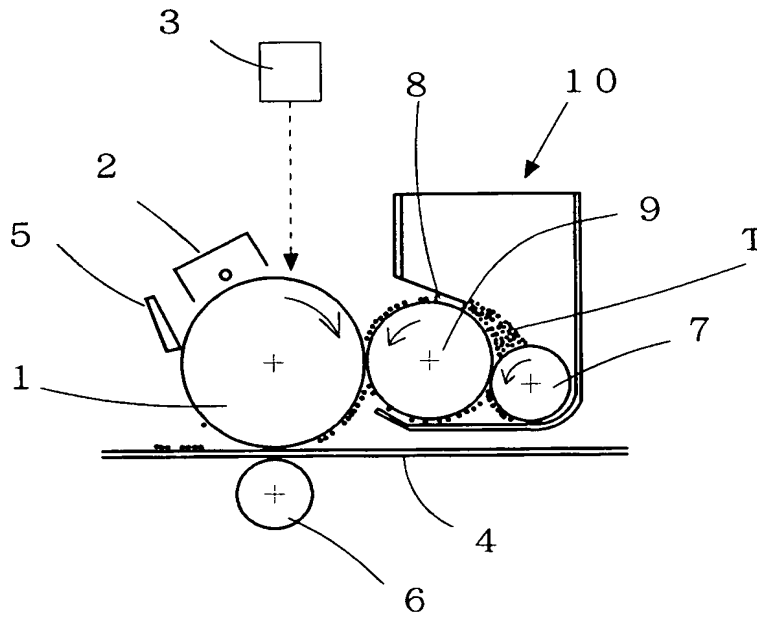
図 2 は、本発明のトナーを使用した画像形成装置における非接触現像方式の一例を示すものである。

【符号の説明】

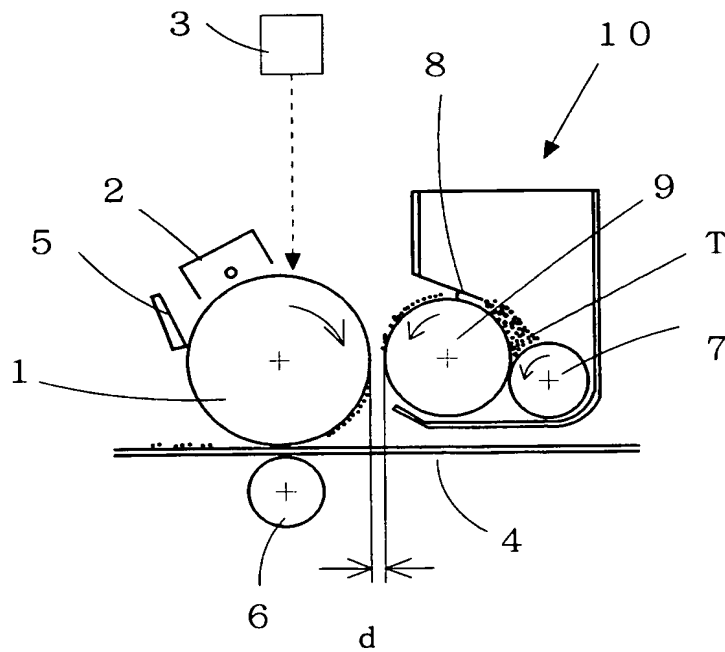
1…感光体、2…コロナ帯電器、3…露光、4…中間転写媒体、5…クリーニングブレード、6…バックアップ、7…トナー供給ローラ、8…規制ブレード、9…現像ローラ、10…現像器

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電特性が安定し、かぶり、転写不良が生じることがなく、転写効率に優れたトナーを結着剤のエマルジョンとの会合によって提供する。

【解決手段】 感光体上に形成した静電潜像を現像して、記録媒体上に転写した後、定着する画像形成装置に用いるトナーにおいて、結着樹脂のエマルジョンから得られる一次粒子と、着色剤、水溶性の帯電制御物質を無機質微粒子に含有させた帯電制御剤とから形成された会合粒子からなるトナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 8 5 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
セイコーエプソン株式会社